

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平4-74347

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成4年(1992)11月26日

C 07 C 317/22  
315/008217-4H  
7731-4H

発明の数 1 (全9頁)

⑯ 発明の名称 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを合成する方法

⑰ 特 願 昭61-234743

⑱ 公 開 昭62-93270

⑲ 出 願 昭61(1986)10月3日

⑳ 昭62(1987)4月28日

優先権主張 ㉑ 1985年10月4日 ㉒ 米国(US) ㉓ 784045

㉔ 発 明 者 バーナード クツカー アメリカ合衆国 ニュージャージー州 ビスカタウェイ  
リバーロード 1125㉕ 発 明 者 フレッド ゼムラニツ アメリカ合衆国 ニュージャージー州 ヒルサイド ポス  
キー トンアベニュー 209㉖ 出 願 人 アモコ コーポレーシ アメリカ合衆国 60601 イリノイ州 シカゴ イースト  
ヨン ランドルフ ドライブ 200

㉗ 代 理 人 弁理士 佐々井 克郎

審 査 官 星 野 紹 英

㉘ 参 考 文 献 特開 昭51-98239 (JP, A)

1

2

## ㉙ 特許請求の範囲

1 フェノール及び硫酸を、反応混合物の約15～約35重量%をなす不活性反応溶媒中で反応させて4, 4'-ビスフェノールスルホン及び2, 4'-ビスフェノールスルホンを含む反応生成物混合物を生成し、約160～約200℃の温度でフェノールと硫酸の間の反応の水を除き、反応による水が生じなくなった後まで反応生成物混合物の温度を約160～約200℃に保持し、反応生成物混合物の温度を約80～約120℃に冷却し、必要ならば追加量の不活性溶媒を加え、不活性溶媒が反応生成物混合物の約20～約80重量%をなすスラリーを形成し、該スラリーを分配して結晶性の4, 4'-ビスフェノールスルホンと、溶けている2, 4'-ビスフェノールスルホンを含む液体とを得ることからなる、4, 4'-ビスフェノールスルホンを合成する方法。

2 溶媒が反応生成物混合物の約20～約25重量%である特許請求の範囲第1項に記載の方法。

3 上記の温度を下げた時の不活性反応溶媒の全量が反応生成物混合物の約25～約50重量%である特許請求の範囲第1項に記載の方法。

4 硫酸モル当り2モル未満のフェノールを反応させる特許請求の範囲第1項に記載の方法。

5 硫酸モル当り約1.9～約1.99モルのフェノールを反応させる特許請求の範囲第1項に記載の方法。

6 上昇させた上記の反応生成物混合物を保持する温度が約180～約190℃である特許請求の範囲第1項に記載の方法。

7 溶媒がジクロロベンゼン及びトリクロロベンゼン及びこれらの混合物からなる群から選ばれる特許請求の範囲第1項に記載の方法。

8 温度を下げた後に反応生成物混合物から4, 4'-ビスフェノールスルホンと2, 4'-ビスフェノールスルホンとを分離して液体を生じ、その後でその液体の少なくとも一部分中でフェノールと硫酸を反応させて4, 4'-ビスフェノールスルホン及び2, 4'-ビスフェノールスルホンを含む第二の反応生成物混合物を生成することを更に含む特許請求の範囲第1項に記載の方法。

9 硫酸とフェノールを連続的に不活性反応溶媒中に仕込む特許請求の範囲第1項に記載の方法。

10 硫酸を連続的に不活性反応溶媒中のフェノールに仕込む特許請求の範囲第1項に記載の方

3

4

法。

## 発明の詳細な説明

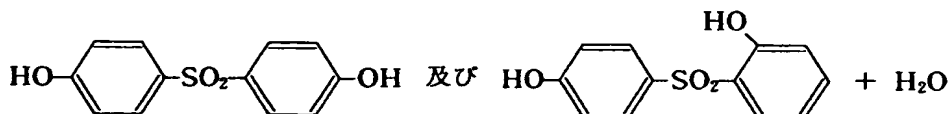
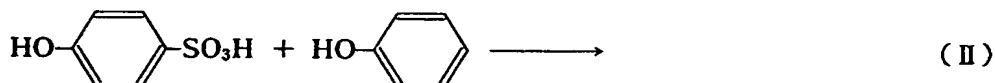
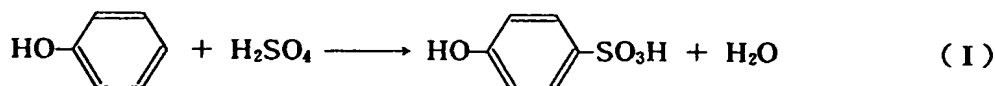
## 〔産業上の利用分野〕

本発明は4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン  
を合成する方法に関する。より詳しくはフェ  
ノール及び硫酸から4, 4'-ビスフェノールスル\*

\*ホンを合成し且つ回収する方法に関する。

## 〔従来技術〕

4, 4'-ビスフェノールスルホン (4, 4'-ジ  
ヒドロキシジフェニルスルホン) は以下の反応式  
5 で描かれる反応によつてフェノールと硫酸から合  
成できる。



反応の最終生成物はビスフェノールスルホンの  
4, 4'-及び2, 4'-異性体の混合物である。こ  
れらの進行的な反応が進むにつれ、少量のキノ  
型着色剤及び十分には同定されていない他の不純  
物を生成する副反応も起きる。

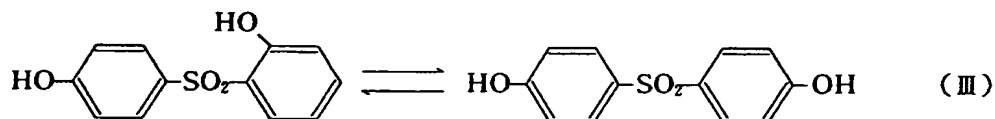
## 〔発明が解決しようとする問題点〕

明らかに2, 4'-ビスフェノールスルホン副生  
物及び副生物不純物の両方の生成は避けることが  
出来ず、望ましくないものであることはまちが  
い。それらの生成が4, 4'-ビスフェノールス  
ルホンの収率を減少させるのみならず、これらの  
生成物の存在は回収されたビスフェノールスル  
ホン生成物の有用性を大変減少させてしまう。4,  
4'-ビスフェノールスルホンの特に重要な応用は  
ポリフェニルスルホン樹脂などの高分子重合体の  
製造におけるモノマーとしてである。しかしその  
ような重合の最大限有用であるためには4, 4'-  
ビスフェノールスルホンは実質的に2, 4'-異性  
体のないものであるか、そうでなくても非常に純  
度の高いものでなければならない。かなりの量の  
2, 4'-異性体を有する4, 4'-ビスフェノール  
スルホンからつくられた重合体は高分子量に達す  
ることがなく、またより純粋な4, 4'-ビスフェ\*

\*ノールスルホンからつくられた重合体に一般にみ  
られる良好な温度抵抗性及び機械的な性質を示さ  
ない。従つて4, 4'-ビスフェノールスルホンの  
合成の工業的な製法に於て、2, 4'-ビスフェノ  
ールスルホン及び他の不純物が最小にされることが  
非常に望ましい。

4, 4'-ビスフェノールスルホンの収率を増加  
させるために提案されている一つの技術は反応媒  
体からフェノールの硫酸との反応において生成さ  
れる水を蒸留することである (オーストラリア特  
許162526)。発生する水を溶媒中に同伴すること  
も提案されている (例えば米国特許3065275)。こ  
れらの方法の何れかによつて水を除去すると上の  
反応式 I 及び II によつて描かれる反応平衡の前方  
へのシフトを生じ、それによつて4, 4'-ビスフ  
エノールスルホンの製造を増加させる。しかしな  
がら、フェノールと硫酸の間の平衡を単にかえる  
ことは望ましくない2, 4'-ビスフェノールスル  
ホン副生物の製造も比例して増加させることとな  
る。

液相においてビスフェノールスルホンの4,  
4'-及び2, 4'-異性体は以下の式によつて描か  
れる動的な平衡で存在することが知られている。



液相から4, 4'-ビスフェノールスルホンを除

去することは動的平衡に於ける前方へのシフトを

生じ、2, 4'-異性体が4, 4'-異性体に転位され、平衡濃度を再確立する。言い換えれば4, 4'-ビスフェノールスルホンを経相から除去することによつて2, 4'-異性体副生物の量は減少する一方、所望の4, 4'-ビスフェノールスルホンの製造が増加する。

液相平衡を利用した4, 4'-ビスフェノールスルホンの収率を増加させるために提案されている一つの方法は米国特許3297766に記載されている。この方法は4, 4'-ビスフェノールスルホンを慣用的に形成された異性体混合物から沈殿させ、次に追加的な硫酸及びフェノール反応体と共に混合物の残りを反応媒体に再循環し、それによつて戻されてきた2, 4'-異性体の幾らかが4, 4'-ビスフェノールスルホンに転位されるといわれている。しかしながらこの方法は再循環が数回繰返されるまでは4, 4'-ビスフェノールスルホンの満足な高収率を達成しない。

最少量の2, 4'-異性体とともに、4, 4'-ビスフェノールスルホンを高収率で製造する他の方法は米国特許4162270に記載されている。この方法はフェノールを硫酸と溶媒の存在下で反応させ、この溶媒は反応が進行するにしたがつて反応媒体からすこしづつ除去される。溶媒の除去は生成された4, 4'-ビスフェノールスルホンを沈殿させ、2, 4'-異性体を4, 4'-ビスフェノールスルホンの転位させ、液相平衡を再確立するといわれている。この提案された方法は真空蒸留によつて完全に溶媒を除去することを必要とする。従つてこの方法は真空及び追加的な蒸留装置を必要とし、費用がかかり不便であるために魅力に欠ける。またこの方法では殆どてにおえないほど厄介な固体のかたまりであるかもしれない沈殿した生成物を反応容器から回収するために第二の溶媒仕込みをすることを必要とする点でも厄介である。

2, 4'-ビスフェノールスルホン副生物を所望の4, 4'-ビスフェノールスルホンに転位させる別の提案されている方法は、英国特許出願第2030566号に記載されている。この方法では、結晶化したビスフェノールスルホンの異性体混合物が形成されると、これは有機溶媒に溶解され、酸性触媒と加熱され、異性体転位を起こす。しかしより高い割合の4, 4'-ビスフェノールスルホンを合成することの二段階方法でも長い期間の加熱

及び触媒された異性体転位段階の間における追加的な副反応不純物の生成の可能性の為に非能率である。

#### 〔問題を解決する手段〕

5 本発明は4, 4'-ビスフェノールスルホンを合成する方法に関し、フェノール及び硫酸を、反応混合物の約15〜約35重量%をなす不活性反応溶媒中で反応させて4, 4'-ビスフェノールスルホン及び2, 4'-ビスフェノールスルホンを含む反  
10 生成物混合物を生成し、約160〜約200°Cの温度でフェノールと硫酸の間の反応の水を除き、反応による水が生じなくなった後まで反応生成物混合物の温度を約160〜約200°Cに保持し、反応生成物混合物の温度を約80〜約120°Cに冷却し、必要なら  
15 ば追加量の不活性溶媒を加え、不活性溶媒が反応生成物混合物の約20〜約80重量%をなすスラリーを形成し、該スラリーを分配して結晶性の4, 4'-ビスフェノールスルホンと、溶けている2, 4'-ビスフェノールスルホンを含有する液体とを  
20 得ることからなる、4, 4'-ビスフェノールスルホンを合成する方法に関する。即ち、この方法は不活性溶媒中でフェノールと硫酸を高温において反応させ4, 4'-ビスフェノールスルホン及び2, 4'-ビスフェノールスルホンからなる反応生  
25 成物混合物を生成し、反応生成物混合物の温度を約160〜200°Cに保持し、一方同時に不活性反応溶媒を予め決められた水準の量に保持することからなる。予め決められた溶媒水準量は、反応生成物混合物中に飽和した4, 4'-ビスフェノールスル  
30 ホン溶液及び不飽和2, 4'-ビスフェノールスルホン溶液を保持するのに十分な水準であり、それによつて4, 4'-ビスフェノールスルホンを選択的に反応生成物混合物から結晶化させる。

本発明では、この様にして合成された4, 4'-ビスフェノールスルホンの回収は、温度を約160  
35 〜200°Cに保持することに続いて反応生成物混合物から追加的な4, 4'-ビスフェノールスルホンを選択的に結晶化させるに十分なだけ反応生成物混合物の温度を下げることからなる。

40 温度を下げることに同時に又はその後で回収方法は更に反応生成物混合物に不活性反応溶媒を追加的に加えることを含んでもよく、これによつて不活性反応溶媒の全量を下げた温度で2, 4'-ビスフェノールスルホンを溶液で実質的に保持する

のに十分なもととする。

本発明に従つて約160~200℃の温度において反応溶媒の最少量を保持することによつて、反応体が溶解し、且つ合成が進行するように反応溶媒中で液相が確立される。従つて約160℃以上の温度においてフェノールと硫酸の間の反応は反応溶媒中でビスフェノールスルホンに液相平衡を満足させる異性体比で形成する。明らかに液相に於ける4, 4'-2, 4'-異性体形成の平衡比は通常約3:1である。しかしながら、本発明の合成においては、液相が存在しながら、反応溶媒中の4, 4'-ビスフェノールスルホン異性体の飽和点を越えてしまうように反応溶媒が限られた水準で保持される。このときに4, 4'-ビスフェノールスルホンは反応溶媒から結晶化し、一時的に液相は平衡から離れ最早平衡でなくなる。平衡を再確立するために新たに形成するビスフェノールスルホンは4, 4'-ビスフェノールスルホン異性体構造となる。従つて2, 4'-異性体形成は抑えられ、4, 4'-ビスフェノールスルホン製造が強められる。

更に反応溶媒中で液相を再確立する以前に形成される任意の2, 4'-異性体は、反応溶媒中において液相が再確立すると液相に入ると考えられる。次に平衡からずれた2, 4'-異性体濃度のために液相平衡を保持するように2, 4'-異性体の4, 4'-異性体構造への転位を生じる。再度反応溶媒は4, 4'-異性体で飽和されると4, 4'-ビスフェノールスルホンは反応生成物混合物から結晶化する。従つてフェノールと硫酸の間の反応の完了の後でさえ反応溶媒中の液相の連続した保持が4, 4'-ビスフェノールスルホンの収率を増強することが出来る。

反応生成物混合物の温度を下げて追加的な4, 4'-ビスフェノールスルホンを結晶化させることによつて4, 4'-ビスフェノールスルホンのより高い収量が合成から回収される。本発明の一つの具体例によつてこの冷却の間又はその後に追加的な反応溶媒を加えることによつて4, 4'-ビスフェノールスルホンは高純度で回収される。追加的な反応溶媒は既に溶解している溶液中の2, 4'-異性体を下げられた温度において保つ傾向がある。従つて、4, 4'-異性体は最少量の2, 4'-異性体不純物とともに回収される。

本発明の合成方法は単一サイクルに於て、高い4, 4'-対2, 4'-異性体比を有する高収率のビスフェノールスルホンを生じる。合成された4, 4'-ビスフェノールスルホンは反応から合成に用いたのと同じ溶媒中で最少量の2, 4'-ビスフェノールスルホン及び他の不純物と共に容易に回収出来る。従つて本発明の方法は商業的な運転において最も魅力的なものである。

高純度の4, 4'-ビスフェノールスルホンは本発明に従う合成方法によつて高収率で得られる。本発明は以下を包含する。フェノールと硫酸を不活性反応溶媒中で反応させて反応生成物混合物を形成する。混合物は4, 4'-ビスフェノールスルホンからなる固相及び4, 4'-ビスフェノールスルホンと2, 4'-ビスフェノールスルホンが溶媒中に溶解されている液相からなる。反応生成物混合物の温度を約160~200℃に保持し、一方同時に不活性反応溶媒量の水準を反応生成物混合物が4, 4'-ビスフェノールスルホンで飽和されているが、2, 4'-ビスフェノールスルホンでは不飽和であるように保持する。これらの温度及び溶媒量の条件下で4, 4'-ビスフェノールスルホンは反応生成物混合物から結晶化する。4, 4'-ビスフェノールスルホンを回収するために、反応生成物混合物から追加的な4, 4'-ビスフェノールスルホンを選択的に結晶化させるために反応生成物混合物を次に冷却し、そして必要に応じて2, 4'-ビスフェノールスルホンを溶媒中に溶解させた状態で実質的に保持するために追加的な溶媒を加える。

本発明方法によつて高められた4, 4'-ビスフェノールスルホンの収率及び純度を達成することは合成の間及び回収の間特定の反応溶媒量水準を保持することに直接依存している。

反応生成物混合物の温度が約160~200℃の時、フェノール及び硫酸から4, 4'-ビスフェノールスルホンを合成する間反応溶媒はフェノールと硫酸の反応体、フェノールスルホン酸中間体反応体、及び2, 4'-ビスフェノールスルホン副生物を可溶化するに十分な水準で保たれる。しかし本発明の合成においては溶媒量の水準は生成する全ての4, 4'-ビスフェノールスルホンを可溶化するに十分なものよりも少ない量に限定される。温度が約160℃以上である期間を通じて反応溶媒量

をこの範囲の水準に保持することはビスフェノールスルホンの2, 4'-異性体の生成を抑えること及び所望の4, 4'-ビスフェノールスルホンの生成を増大することが見出された。

限界内において存在する反応溶媒の量が少なければ少ないほど生成する4, 4'-ビスフェノールスルホンの2, 4'-異性体に対する比率が大きい。前に述べたように少なくとも、存在する溶媒の量は反応体を溶解し、ビスフェノールスルホン生成物の最初の量を溶解するのに十分なものであつて、従つて合成は少なくとも一部は溶媒/リカー相に於て進行するであらう。すくなくとも合成の温度が約160°C以上の間は保持される溶媒の量は生成されるビスフェノールスルホンの全てを可溶化するのに十分な量よりも少ない量である。これらの限定の外に実際の考慮点として、商業的な運転においては溶媒は結晶化した4, 4'-ビスフェノールスルホンが反応容器中に捕えられる固体の塊りになるのを防ぐのに十分な量で存在しなければならない。従つて合成の間は生じる反応生成物混合物が約15~約35重量%の溶媒、より好ましくは約20~約25重量%の溶媒を含むような量で溶媒を保持することが好ましい。

4, 4'-ビスフェノールスルホンを反応生成物混合物から回収する間、存在する溶媒の量は少なくとも大部分の2, 4'-ビスフェノールスルホン副生物を可溶化するに十分な量である。言い換えれば生成物混合物が冷却され、所望の4, 4'-ビスフェノールスルホンが反応生成物混合物から除去されている間、反応溶媒の量は既に溶解されている2, 4'-ビスフェノールスルホン異性体副生物を実施可能なかぎり十分溶液中に保持するのに十分な量であるべきである。少なくともその量の溶媒を使用することは、最少量の2, 4'-異性体不純物とともに4, 4'-ビスフェノールスルホンが回収されることを生じる。一方不当に大量の溶媒を使用すると、かなりの量の4, 4'-ビスフェノールスルホン生成物を溶解し、回収率がより低くなる。更に商業的な考慮事項としては、反応生成物混合物から濾過又は遠心又は同様の手段によつて4, 4'-ビスフェノールスルホンが容易にかつ効率的に除去出来るようにする量で溶媒が使用されるべきである。

これらの考慮に基づいて最少量の2, 4'-異性

体副生物とともに4, 4'-ビスフェノールスルホンを最大量回収するためには、反応溶媒は通常回収の間、生じる反応生成物混合物が約20~約80重量%の溶媒を含むような量で存在するべきである。好ましくは4, 4'-ビスフェノールスルホン懸濁液は本発明の回収段階において約25~約50重量%溶媒を含む。

勿論合成の完了ののち、反応溶媒が反応生成物混合物中に回収に望まれるよりも少ない量で存在する時は追加的な溶媒を反応生成物混合物を冷却する前か若しくは好ましくは冷却と同時に加える。

本発明の方法で使用される反応溶媒は方法条件下で不活性である。溶媒はフェノール、硫酸、フェノールスルホン酸、及びある程度限られた量ビスフェノールスルホンを溶解し、合成での高温で反応混合物から急速に蒸発しない十分な沸点を有するべきである。好ましい不活性溶媒はビスフェノールスルホンの2, 4'-異性体を4, 4'-異性体よりもより効果的に溶解するものである。そのような不活性溶媒の使用は工程の間じゅう2, 4'-異性体を溶解して保持し、一方4, 4'-ビスフェノールスルホンを合成及び回収の間にそこから容易に結晶化させることによつて4, 4'-ビスフェノールスルホンの収率及び純度を最大にする。適当は反応溶媒の例には分枝鎖、及び直鎖アルカン、例えばノナン、ヘプタン、テトラクロロエタン、トリクロロエタン、ジクロロエタン、置換芳香族類、例えばジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、これらの混合物などが含まれる。ジクロロベンゼン及びトリクロロベンゼンは好ましい反応溶媒である。

本発明方法において4, 4'-ビスフェノールスルホンは不活性反応溶媒中で通常約160~200°Cの温度においてフェノール及び硫酸から合成される。フェノール及び硫酸が約110°Cの低温で効率的に反応してビスフェノールスルホンを形成するので、合成の開始において反応が高温である必要はない。しかし温度は最終的には本発明の原則に従つて4, 4'-ビスフェノールスルホンの収率を増大させることを達成するために上げなければならない。

反応生成物混合物の温度はかなりのビスフェノールスルホンの液相を得るために通常約160°Cを

越えなければならない。上に述べたように溶媒とともにビスフェノールスルホン液相が存在することは4, 4'-ビスフェノールスルホンの優先的な形成を促進する。反応生成物混合物温度は一般に約200℃以下に保持される。なぜならばより高い温度ではかなりの量のキノン型着色剤及び他の副反応生成物が生成されるかもしれないからである。したがって反応生成物混合物の温度は本発明の方法の間は約160~200℃、好ましくは約180~約190℃の範囲に保持されなければならない。

合成の温度においてフェノールと硫酸の間の反応中に生じる水はフェノールの一部及び反応溶媒の一部と共に気化する。従つて水とフェノールの共沸物が例えば蒸留及び凝縮によつて合成の間に反応媒体から除去される。本発明の方法における水の除去は反応生成物混合物中でその濃度を下げ、それによつて4, 4'-ビスフェノールスルホンの生成の方向に反応を傾ける。

不活性反応溶媒の一部が反応温度において蒸発するので除去された蒸気の凝縮物は二つの相からなる。一つはフェノール及び水の水層、もう一つはフェノール及び溶媒からなる有機層である。二つの相は傾斜又は類似の手段によつて容易に分離できる。次に最小の所望の溶媒濃度を保持するために必要に応じて反応生成物混合物の反応溶媒含量を新たに補充するように溶媒相を戻す。勿論新たな溶媒も蒸発された溶媒を置き換えるために反応生成物混合物に仕込むことができる。

フェノール及び硫酸は本発明の方法に於て2:1の化学量論比よりも幾らか低め~多めのモル比で使用される。反応の過程でフェノールが一部蒸発され、除去されるので、フェノールを必要とされる化学量論量よりも過剰に使用することが望ましいかもしれない。満足な最大ビスフェノールスルホン収率は0.3モル過剰のフェノールで得られるが、最高収率を生じるには少なくとも0.5モル過剰のフェノールが一般に要求される。しかしながらフェノールの化学量論2モル以下のフェノールが4, 4'-ビスフェノールスルホン異性体の優先的な生成を生じることがわかった。従つて、2モルよりも僅かに少ないフェノール(蒸発によつて反応媒体に損失したフェノールの量は含んでいない)が硫酸のモル当り反応されることが好ましい。1.9~1.99モルのフェノールを硫酸モル当り

使用することが最も好ましい。

フェノールと硫酸を不活性反応溶媒中で混合するが、連続的に又は少しづつ又は一度に全部を一方と他方を加えるか、一方を他方に加えることによつて反応を達成するために混合することが出来る。このように反応は発熱反応制御に慣用である添加速度、反応速度及び温度の適当な選択及び調整によつてバッチ式、半バッチ式、半連続式、又は連続運転で容易に実施することが出来る。

しかしながらキノン型の着色剤又は他の不純物の生成は酸濃度を低く保つた時に本発明の反応溶媒中でより少ないことが分かった。従つて本発明の方法では反応の過程で凡そ硫酸が消費される速度で反応溶媒に硫酸をゆつくりと仕込むのが好ましい。好ましい方法はフェノールを溶媒と一緒にし、混合物を約130℃に加熱し、次に約1時間にわたつて硫酸を加えることである。硫酸が加えられるにしたがつて、反応生成物混合物の温度は反応の発熱によつて上昇し、追加の熱が反応生成物混合物を約160~200℃の温度に上昇させるために加えられる。

フェノールと硫酸の間の反応は反応体をビスフェノールスルホンに最大転換するのに十分な時間進行させる。一般に約1~5時間が十分である。

前に述べたように反応生成物混合物の温度は反応を通じてずっと約160~200℃に保持する必要はない。反応生成物混合物は4, 4'-ビスフェノールスルホンのより多くの生成を達成するのに反応の後半のみ約160~200℃の温度に保持すれば十分である。しかし反応生成物混合物の温度は反応をほとんどの間約160~200℃に保つのでない時はこの温度を2, 4'-異性体から4, 4'-ビスフェノールスルホンへの転位を行う反応の完了の後に十分な時間保持するのが好ましい。一般に反応生成物混合物を約160~200℃に反応の完了後約30分~3時間保つことが十分である。

合成の間発生する水の蒸留除去を助けるため、そして4, 4'-ビスフェノールスルホンの結晶を懸濁液として保持するために反応媒体を穏やかに攪拌すべきである。適当な攪拌機には2翼アンカー、4翼ピッチバッチタービン等が含まれる。

合成が完了した時生じる反応生成物混合物は好ましくは冷却され、もし必要であるか望まれるな

ら追加的な溶媒が加えられ選択的に追加的な 4, 4'-ビスフェノールスルホンを経結晶化させる。4, 4'-ビスフェノールスルホンを反応生成物混合物から熱間の濾過又は類似の手段によつて合成温度の約160~200℃に於て、又はその付近で回収することが可能であるが、そのような回収は実際的でない。そのような高温での回収は反応生成物混合物から合成の間に結晶化した 4, 4'-ビスフェノールスルホンのみしか、そして溶媒中に溶媒した小部分しか回収しないであろう。熱いままの濾過は又そのような高温手順において通常付随する取扱及び材料の問題の為に魅力的でないこともある。

従つて本発明の方法において 4, 4'-ビスフェノールスルホンの合成の完了の後、反応生成物混合物を好ましくは低い温度に冷却しそれによつて追加的な 4, 4'-ビスフェノールスルホンを選択的に結晶化させる。4, 4'-ビスフェノールスルホンの回収において環境温度迄を使用できるが、そのような低温は反応生成物混合物の粘度の増加を伴うために濾過又は遠心によつて 4, 4'-ビスフェノールスルホンを回収することを実質的に妨げる。従つて反応生成物混合物が冷却された低い温度は通常約80~120℃である。これらの温度は一般に 2, 4'-ビスフェノールスルホン副生物及び他の溶媒中の不純物を実質的な溶解状態に保持し、しかも 4, 4'-ビスフェノールスルホンが容易に反応生成物混合物から高収率で結晶化するのに十分低い。

結晶化された 4, 4'-ビスフェノールスルホンを次に反応生成物混合物から真空濾過、圧力濾過、遠心又は類似の手段で分離する。集められた 4, 4'-ビスフェノールスルホンの結晶を好ましくは追加の溶媒で洗つて、結晶の表面に集まっている痕跡量のリカー（液）及び不純物を除去する。洗浄は環境温度~その沸点の溶媒を使用できるが溶媒が約50~120℃であることが好ましい。より低い温度の溶媒は恐らくは結晶上のリカー中にある幾らかの 2, 4'-ビスフェノールスルホンを沈殿させ、一方より高い温度の洗液は 4, 4'-ビスフェノールスルホン結晶を溶解し流し去るかもしれない。

4, 4'-ビスフェノールスルホンの本発明の方法からの典型的な収率は硫酸の全転換率に基づい

て論理値の少なくとも約75%である。回収された 4, 4'-ビスフェノールスルホンも高純度で、典型的には少なくとも93%純度である。

使用された溶媒はこの方法の合成条件下で不活性であるので本発明の実施において再循環を使用し得る。再循環において回収からの母液が後の合成において使用するために再循環できる。洗液リカーも再循環できる。これらのリカーは主として溶媒、フェノール、未回収 4, 4'-ビスフェノールスルホン、 2, 4'-ビスフェノールスルホン副生物及び他の不純物からなる。追加的な量の硫酸及びフェノールと一緒にリカーが反応媒体に加えられ、温度が約160℃以上に保持されている時、リカー中の 2, 4'-ビスフェノールスルホン異性体は合成に続いて転位して上に述べた平衡式Ⅲに従つて 4, 4'-異性体に転換され、従つて 4, 4'-ビスフェノールスルホンの収率を増大させる。

本発明の好ましい具体例では、先ず反応容器に反応溶媒として市販等級のオルソジクロロベンゼンを、生じる反応生成物混合物が約25重量%の溶媒を含むものとなるように仕込む。フェノールと硫酸を連続的に1.98:1のモル比で反応容器に仕込む。反応容器を約185℃で運転し、反応生成物混合物をアンカー攪拌機又は高速ポンプ送り外部循環ループによつて攪拌する。合成で生じた水を連続的に反応容器からオルソジクロロベンゼン及びフェノールの一部とともに蒸留する。蒸気が凝縮し、溶媒相を反応容器に再循環する。反応の完了時に反応生成物混合物を反応容器からフラッシュさせ、真空クリスタライザー（結晶化器）に移し、ここで反応生成物混合物を約120℃の温度に冷却する。クリスタライザーからのスラリーを次に遠心分離機に仕込み、ここで結晶化生成物をリカーから分離し、次に追加のジクロロベンゼンで約90℃で洗浄する。反応容器リカーと洗液リカーと一緒にしたものである遠心分離からのリカーの一部を次に反応容器に再循環する。

次の実施例は本発明を説明するために提供される。種々の修正を本発明の原則に従つて実施例中で行うことができるので実施例は本発明を制限するものとは解釈されない。

#### 実施例 1

オルソジクロロベンゼン (42.7 g) 及びフェノ

15

ール (96.1 g) を 500 ml 丸底フラスコに仕込み、15分間40℃で窒素でバージする。フラスコは油浴中で加熱されていて、テフロンパドルの攪拌機及び液中及び蒸気中に玉を漬けた二つの温度計を備えていた。

フェノールとオルソジクロロベンゼン (O-DCB) の反応容器中の混合物の温度を70分間かけ130℃に上昇させた。次に49.6 g の96% (重量) 硫酸を55分かけてフラスコに加えた。この時間の間混合物は無色から暗いピンク迄色の変化し、温度は反応の発熱の為に130℃から154℃に上昇した。95分間かけて温度は188℃に上昇した。フラスコからの蒸気が水で冷却した凝縮器に流れた。凝縮物はデーンスタークトラップ中に流れ、ここで溶解したフェノールを含有している水と溶解してなるフェノールを含有するオルソジクロロベンゼンとは二つの層に分離し水層が上であつた。新たなオルソジクロロベンゼンを凝縮物の下層のオルソジクロロベンゼンと同じ量で反応容器に加えた。この時点後更に水の発生はなかつた。水層の容量は18 ml であつて、本質的に完全な反応を示していた (論理的な水の容量は硫酸のビスフェノールスルホンへの完全な転換を基にすると19 ml である)。反応容器中のオルソジクロロベンゼンの入っている量は凡そ42 g である。僅かな曇りが188℃で生じ、反応混合物からの生成物の結晶化を示した。

次の50分間をかけて445 g のオルソジクロロベンゼンを反応フラスコに加え、反応温度を188℃から134℃に減少させた。この時間の間に生成物が沈殿した。攪拌しながら混合物を80℃に冷却した時に更に沈殿が起きた。反応容器の全内容物をブツフナー漏斗及び濾紙を使用して80℃で真空濾過した。フィルターケーキを129.8 g のオルソジクロロベンゼンで洗浄し、次に塩化メチレンで洗浄した。

108 g の湿潤ケーキを集めた。この物質を液体クロマトグラフィーで分析し、湿潤ケーキのビスフェノールスルホン含有量の組成は93.5重量%の4, 4'-ビスフェノールスルホン及び6.5重量%の2, 4'-ビスフェノールスルホンからなることが決定された。存在する副生物は液体クロマトグラフィー技術によつては検出されなかつた。ケーキは重量で93%ビスフェノールスルホン及び7%オ

16

ルソジクロロベンゼンであると推定される。従つて4, 4'-ビスフェノールスルホン収率は121.5 g の論理収量の76%であつた (硫酸の完全な変換に基づく)。

## 5 実施例 2

オルソジクロロベンゼン (87.9 g) 及びフェノール (184.8 g) を1000 ml の丸底フラスコに仕込んだ。フラスコは油浴中で加熱されていて、テフロンパドルの攪拌機及び液中に玉を漬けた温度計を備えていた。

フェノールとオルソジクロロベンゼン (O-DCB) の反応容器中の混合物の温度を窒素でバージしながら一時間かけて130℃に上昇させた。次に100.3 g の96% (重量) 硫酸を60分かけてフラスコに加えた。フェノールの硫酸に対するモル比は2.0 : 1 であつた。この時間の間、混合物は透明な無色から暗いピンク迄色の変化し、温度は反応の発熱の為に130℃から153℃に上昇した。蒸留を147℃で開始した。フラスコからの蒸気が水で冷却した凝縮器に流れた。凝縮物はデーンスタークトラップ中に流れ、ここで溶解したフェノールと含有している水と溶解したフェノールを含有するオルソジクロロベンゼンとは二つの相に分離し水層が上であつた。反応容器の中に入っているオルソジクロロベンゼンを下層をトラップから再循環させることにより保つた。

次の60分間をかけて温度を180℃に上昇させた。トラップ中の水層は反応容器中で180℃に到達した時に容量が39 ml であつた。完全な変換に対する水の論理容量は39.5 ml である。

次の95分間で温度は185℃に上昇し、明るい色の結晶が反応容器中で沈殿するのが見えた。反応容器を一時間かけて環境温度に冷却した。

次の日反応混合物は80分間かけて180℃に再加熱し、反応を更に60分間続け、その間温度は185℃に上昇した。前の日に観測された沈殿は続いたが反応容器の10~15容量%を越えなかつた。全てのオルソジクロロベンゼン凝縮物を再循環した。

906 g のオルソジクロロベンゼンを上記材料に15分間かけて加え混合物を120℃に冷却した。これによつて結晶及びリカーの暗いピンクのスラリーを生じ、これを攪拌機によつて可動状態に保つた。結晶は反応容器容量の15~20%であり、長さが1/4インチ迄の針状の形態であつた。焼結した



17

ガラスフィルター漏斗をリカーから120℃で結晶を真空濾過するのに使用した。このフィルターケーキを391.2 gのオルソジクロロベンゼンで120℃で洗い、続いて391.5 gのオルソジクロロベンゼンで25℃で洗い、228.5 gの湿潤した洗浄ケーキを集めた。

ケーキのビスフェノールスルホン含有量の組成はガスクロマトグラフィーで決定されたものが95.3重量%の4, 4'-ビスフェノールスルホン及び

18

4.7重量%の2, 4'-ビスフェノールスルホンであつた。存在する副生物は使用したガスクロマトグラフィー技術によつては検出されなかつた。ケーキは重量で93%ビスフェノールスルホン及び7%オルソジクロロベンゼンであると推定される。従つて4, 4'-ビスフェノールスルホン収率は245.7 gの論理収量の82%であつた（硫酸の完全な変換に基づく）。